

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-298538

(43) 公開日 平成4年(1992)10月22日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D	9267-4F		
C 0 8 K 3/36	K J S	7167-4 J		
7/18	K K F	7167-4 J		
C 0 8 L 67/02				
// C 0 8 L 67:02				

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-64869	(71) 出願人	000108856 ダイアホイルヘキスト株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月28日	(72) 発明者	藤本 正彦 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダ イアホイル株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	遠藤 一夫 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダ イアホイル株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【目的】 均一な表面を有し、熱安定性、走行性および透明性に優れたポリエステルフィルムを提供する。

【構成】 シラノール基を1~30個/nm<sup>2</sup> 含有するシリカ粒子から得られる粒子であって、全シラノール基中の30~70%がシランカップリング剤処理により封鎖された、平均粒径0.1~5μmのシリカ粒子を、0.001~5重量%含有することを特徴とするポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シラノール基を1～30個/nm<sup>2</sup>含有するシリカ粒子から得られる粒子であって、全シラノール基中の30～70%がシランカップリング剤処理により封鎖された、平均粒径0.1～5μmのシリカ粒子を、0.001～5重量%含有することを特徴とするポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特定の方法で得られるシリカ粒子を含有する、分散性、透明性及び走行性の優れたポリエステルフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルフィルムは、優れた物理的および化学的特性を有することから、グラフィックアーツ、ディスプレイ、包材、磁気記録媒体のベースフィルム、コンデンサー誘導体などの分野に広く用いられている。

【0003】しかしながら、その透明性を十分に生かしたフィルムを製造しようとする場合には、その製造工程における工程通過性、塗布や蒸着等の後加工工程あるいは製品自体の取扱性の面でフィルムの走行性が特に要求されるが、従来、このことは必ずしも十分には達成されていなかった。この原因は、多くの場合、フィルムと基材が高速で接触することによる摩擦、摩耗に起因するものであった。

【0004】従来、ポリエステルフィルムの走行性及び耐摩耗性を改良するためには、フィルムの表面を適度に粗せば良いことが分かっている。そしてこのことを達成するために、原料ポリエステル中に微粒子を存在させる方法が採用されており、一部実用化もされているが、これらの特性を高度に満足することは必ずしも成功していない。

【0005】例えば、微粒子としてポリエステル製造時の触媒残渣等から生成する、いわゆる析出粒子を用いた場合は、粒子量、粒子径のコントロールおよび粗大粒子の生成防止などが困難であり、また、延伸により、微粒子が破壊されやすいため、走行性及耐摩耗性が劣り、さらには再生使用も困難である。もう一つの方法である添加法と呼ばれる炭酸カルシウム、二酸化チタン、リン酸カルシウム等のポリエステルに不活性な無機化合物粒子を添加した場合は、延伸により粒子が破壊、変形されることなく、比較的急峻な突起を与えるため、走行性は改良されるが、かかる粒子はポリエステルとの親和性に乏しいため、延伸時に粒子周辺に空隙が生じ、透明性が著しく低下したり、フィルム表面から粒子が脱離しやすく、白粉状物質を生成したりするなどの現象が起こる。

【0006】添加法の一つとしてポリエステルと比較的親和性の良好なシリカ粒子を用いる方法（例えば特開昭

37-12150号公報および特開昭53-453696号公報記載の方法）が知られている。しかしながら、特開昭43-23960号公報に記載されているように、シリカ粒子はポリエステル中での分散性が極めて悪いため、ポリエステルの製造中に凝集が起こり、フィルムにした際、フィルム表面に多くの粗大突起が存在し、フィルムの透明性が低下する。さらに、シリカ粒子はポリエステル製造時の重合速度や得られたポリマーの熱安定性を低下させるという難点がある。この理由は定かではないが、シリカ粒子表面に存在するシラノール基と重合触媒である金属化合物との相互作用、例えば金属化合物が部分的にトラップされる等のためと考えられる。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、分散性、走行性及び透明性とを同時に高度に満たし、フィルムとして必要な諸特性をも十分に満足し得る優れたフィルムを提供すべく鋭意検討を重ねた結果、ある特定のシリカ粒子を用いることにより、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、シラノール基を1～30個/nm<sup>2</sup>含有するシリカ粒子から得られる粒子であって、全シラノール基中の30～70%がシランカップリング剤処理により封鎖された、平均粒径0.1～5μmのシリカ粒子を、0.001～5重量%含有することを特徴とするポリエステルフィルムに存する。

【0009】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明でいうポリエステルとは、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸またはそのエステルと、エチレングリコールを主たる出発原料として得られるポリエステルを指すが、他の第三成分を含有していても構わない。この場合、ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、及びセバシン酸等の一種を用いることができる。また、グリコール成分としては、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよびネオペンチルグリコール等の一種以上を用いることができる。いずれにしても、本発明のポリエステルとは、繰返し構造単位の80%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレン-2,6-ナフタレート単位を有するポリエステルを指す。

【0010】また、本発明のポリエステルフィルムとは、かかるポリエステルの出発原料とする少なくとも一軸に配向されたポリエステルフィルムを指すが、その製造方法としては公知の方法を採用することができる。例えば、270～320℃でシート状に溶融押出しした後、40～80℃で冷却固化し、無定形シートとした後、80～130℃で縦、横方向に面積倍率で4～20倍となるよう逐次二軸延伸あるいは同時に延伸し、160～250℃で熱処理する方法（例えば特公昭30-5

639号公報記載の方法)を利用することができる。縦および横方向に延伸するに際しては、各一段で延伸してもよいし、必要に応じ、多段で延伸したり、多段延伸の間に配向緩和のための熱処理区間を設けたりすることもできる。また、二軸延伸後、次工程の熱処理工程に供する前に再度延伸してもよい。この再延伸は縦横いずれの方向に行うこともできるし、両方向に行ってもよい。

【0011】本発明の特徴は、ポリエステルフィルムに配合する粒子として、特定量のシラノール基を有するシリカ粒子から得られる、全シラノール基中30~70%がシランカップリング剤によって封鎖されたシリカ粒子を用いる点にある。かかる粒子の製造法としては、いわゆる湿式法、すなわち、水を主体とする媒体を用いる方法が利用でき、例えば珪酸ソーダと水酸化カルシウム等のカルシウム塩類を反応させて、まずカルシウム・珪酸塩を生成させた後、鉱酸または炭酸ガス等で分解し、シリカを主たる構成成分とする粒子を合成する。

【0012】かかる方法により得られたシリカ粒子は、通常、100~700m<sup>2</sup>/g程度の比表面積(BET法)を有する多孔質のシリカ粒子であり、ポリエステル中での延伸追従性もあり、好ましく用いることができるが、そのシラノール基は1~30個/nm<sup>2</sup>程度で気相法のそれに比べ著しく多い。かかる粒子をポリエステル製造工程で添加、重合反応を行うと、重合反応を遅延させてしまう。

【0013】しかしながら、本発明者らは、シラノール基のある特定割合以上、シランカップリング剤処理によって封鎖しておくことにより、かかる欠点を改良することができ、しかもポリエステル中における粒子の分散性をも改良し得ることを見いだした。本発明で用いるシランカップリング剤とは、通常、化学式YRSiX<sub>3</sub>(Yはビニル基、メタクリル基、エポキシ基、アミノ基等の有機官能基、Rはアルキル基、Siはけい素、Xはクロル基、アルコキシ基、アセトキシ基等の加水分解性基を示す)で表される化合物を指し、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0014】シランカップリング剤による処理は、シリカ粒子に対し、通常、0.1~10重量%のシランカップリング剤を水またはアルコール中に分散させ、必要に応じて加温し、攪拌処理することによって、シリカ粒子のシラノール基を封鎖することができる。本発明においては、全シラノール基中の30~70%、好ましくは40~60%をシランカップリング剤により封鎖したシリカ粒子を用いる。封鎖率が30%未満では、ポリエステル中での粒子の分散性および熱安定性が劣るので好ましくない。封鎖率が70%を超えると、シリカ粒子とエチ

レングリコールとのなじみが悪い、エチレングリコールスラリーとしてポリエステルに配合することが困難となる。

【0015】シラノール化する前のシリカ粒子表面のシラノール基数は、1~30個/nm<sup>2</sup>、好ましくは5~15個/nm<sup>2</sup>の範囲である。シラノール基数が1個/nm<sup>2</sup>未満では、水やアルコールに分散しないため、シラノール基を封鎖する際に不都合が生じる。また、シラノール基数が30個/nm<sup>2</sup>を超えると水やアルコール中での分散性が悪化する。

【0016】本発明のポリエステルフィルムに配合するシリカ粒子の平均粒径は0.1~5μm、好ましくは0.5~2μmの範囲である。平均粒径が0.1μm未満では、フィルムの走行性や耐摩耗性が不十分であり、また、平均粒径が5μmを超えるとフィルムの表面粗度が大きくなり過ぎたり、フィルムの透明性が低下したりするので好ましくない。

【0017】本発明のポリエステルフィルムにおけるシリカ粒子の配合量は、0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%の範囲である。配合量が0.001重量%未満ではフィルムの走行性や耐摩耗性が不十分である。また、配合量が5重量%を超えると表面粗度が大きくなり過ぎ好ましくない。なお、本発明で用いるシリカ粒子を製膜原料のポリエステルに配合する方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用し得る。例えば、粒子とポリエステルチップとを直接ブレンダーすることもできるが、ポリエステルの原料となるエチレングリコールに分散させ、エチレングリコールスラリーとしてポリエステル製造工程のいずれかの段階、好ましくはエステル化もしくはエステル交換反応終了後、重縮合反応開始前の段階で添加し重縮合反応を行う場合に、特に本発明の効果が最大限に発揮される。

【0018】本発明で用いるシリカ粒子の分散スラリーは従来公知の方法で調製することができる。例えば、シリカ粒子とエチレングリコールとを攪拌翼の回転方向と平行した複数個の剪断翼を持つ高速攪拌機、ホモミキサ、超音波分散機等を用いて分散調整することができる。さらに、分散させたスラリーは、スラリー中の粗大粒子および未分散の凝集粒子を除去する目的で1000メッシュ以上のフィルターで濾過することが望ましい。

【0019】また、必要に応じ、本発明の趣旨を損わない範囲であれば、他の粒子、例えば、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、酸化アルミニウムあるいは架橋高分子粒子等の粒子を併用することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。なお、本発明における種々の物性および特性の測定方法、定義は下記のとおりである。実施例および比較例中「部」とあるは

「重量部」を示す。

【0021】(1) シラノール基の定量

シリカ粒子を120℃-減圧下で3時間乾燥した後、ジ  
オキサン中、リチウム・アルミニウムハイドライドで還  
元し、発生した水素量をガスクロマトグラフィーによ  
り測定し、シラノール基数を算出した。カルシウムシラ\*

\*ノラート化した粒子についても、同じ方法によりシラノ  
ール基数を求めた。なお、シラノール封鎖率は下記式よ  
り算出した。

【0022】

【数1】

$$\text{シラノール封鎖率(\%)} = \left( 1 - \frac{\text{シランカップリング剤処理後のシラノール 基数}}{\text{シランカップリング剤処理前のシラノール 基数}} \right) \times 100$$

【0023】(2) 平均粒径および粒度分布

島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置(SA-CP  
3型)で測定した等価球形分布における積算体積分率5  
0%の直径(粒径)を平均粒径とした。

【0024】(3) 極限粘度

ポリマー1gをフェノール/テトラクロルエタン=50  
/50(重量比)の混合溶媒100mlに溶解し、3  
0.0℃で測定した。

10※【0025】(4) 熱安定性

内容量50mlのガラス試験管に約10gのポリマーを  
入れ、高真空下で160℃-2時間乾燥後、窒素ガスに  
て100mmHgまで復圧し、ガラス試験管を溶封後、  
290℃-2時間熱処理を行い、熱処理前後の極限粘度  
を測定し、下記式から極限粘度保持率を求めた。

【0026】

※ 【数2】

$$\text{極限粘度保持率(\%)} = \frac{290^\circ\text{C}-2\text{時間熱処理後の極限粘度}}{290^\circ\text{C}-2\text{時間熱処理前の極限粘度}} \times 100$$

290℃-2時間熱処理後の極限粘度保持率を熱安定性  
の目安とした。

【0027】(5) 走行性

平滑なガラス板上に、幅15mm、長さ150mmに切  
り出したフィルム同士を2枚重ね、その上にゴム板を載  
せ、2枚のフィルム接圧を2g/cm<sup>2</sup>として、20m  
m/minでフィルム同士を滑らせて摩擦力を測定し、  
5mm滑らせた点での摩擦係数を動摩擦係数として求め  
た。なお、測定は、温度23℃±1℃、湿度50%±5  
%の雰囲気で行った。

【0028】(6) 摩耗特性

白粉発生量により摩耗特性を評価した。硬質クロム製固  
定ピンにフィルムを接触させながら1000mにわたっ  
て走行させ、6mmφの硬質クロム製固定ピンに付着し  
た摩耗白粉量を目視評価し、下に示すランク別に分け  
た。なお、フィルム速度は13m/minとし、張力は  
約200g、ピンへのフィルムの巻き付け角度は135  
°とした。

ランクA: 全く付着しない

ランクB: 微量付着する

ランクC: 少量(ランクBよりは多い)付着する

ランクD: 極めて多く付着する

【0029】(7) 粗大突起数

試料10mgを正確に秤量し18×18mmのカバーグ  
ラスにはさみ、280~290℃熱プレスし、直径約1  
0mmのフィルムを作成し、このフィルムを位相差顕微  
鏡(100倍)で観察し、最大長さ10μm以上の粗大  
突起数をカウントした。

【0030】(8) 透明性

JIS-K61714に準じ、日本電色工業製分球式濁 50

度計NDH-20Dを用い、フィルムヘーズを測定し  
た。

【0031】実施例1

【スラリーの調製】平均粒径0.80μm、シラノール  
基数8.0個/nm<sup>2</sup>のシリカ粒子10部に水100部  
およびシランカップリング剤ビニルトリエトキシシラン  
0.05部を加え、60℃で1時間攪拌し、該粒子のシ  
ラノール基を封鎖処理した(シラノール基の封鎖率は5  
4.5%であった)。次いで、該粒子を濾過により分離  
し、乾燥させて粉体を得た。

30

【0032】上記のようにして得た粒子粉体10部にエ  
チレングリコール90部を加え、ホモミキサー(特殊機  
化工業製、TKホモミキサー)で10000rpm-6  
0分間分散し、1000メッシュの金網フィルターで濾  
過しエチレングリコールスラリーとした。

40

【0033】【ポリエステル】ジメチルテレフタ  
レート100部、エチレングリコール60部および酢酸  
マグネシウム4水塩0.09部を反応器にとり加熱昇温  
するとともにメタノールを留去してエステル交換反応を  
行い、反応開始から4時間で230℃まで昇温し実質的  
にエステル交換反応を終了した。次いで上記スラリーを  
3部を添加した後、エチルアシッドホスフェート0.0  
4部を添加し、さらに三酸化アンチモン0.04部を加  
えて重縮合反応を行ったところ、4時間10分で極限粘  
度0.660のポリエチレンテレフタレートを得た。

【0034】得られたポリエステルを乾燥後290℃で  
溶融押出し、無定形シートとした後、縦方向に90℃で  
3.5倍、横方向に110℃で3.7倍延伸し、21℃  
で3秒間熱処理を行い、厚さ15μmのフィルムを得、  
その特性を評価した。結果は、重合性、熱安定性等は良

好であり、またフィルム特性も極めて良好であった。

#### 【0035】実施例2

平均粒径1.25 $\mu\text{m}$ 、初期のシラノール基数8.0個/ $\text{nm}^2$ 、シラノール基の封鎖率57.0%のシリカ粒子を用いるほかは実施例1と同様にして重縮合反応を行ったところ、4時間5分後、極限粘度0.662のポリエチレンテレフタレートを得た。また、実施例1と同様の方法でフィルムを得、その特性を評価した。

#### 【0036】実施例3

平均粒径1.25 $\mu\text{m}$ 、初期のシラノール基数7.0個/ $\text{nm}^2$ 、シラノール基の封鎖率65.0%のシリカ粒子を用いるほかは実施例1と同様にして重縮合反応を行ったところ、4時間2分後、極限粘度0.665のポリエチレンテレフタレートを得た。また、実施例1と同様の方法でフィルムを得、その特性を評価した。

#### 【0037】比較例1

平均粒径0.80 $\mu\text{m}$ 、初期のシラノール基数7.0個/ $\text{nm}^2$ 、シラノール基の封鎖率0%のシリカ粒子を用いるほかは実施例1と同様にして重縮合反応を行ったところ、5時間30分後、極限粘度0.651のポリエチレンテレフタレートを得た。また、実施例1と同様の方法でフィルムを得、その特性を評価した。ポリエチレンテレフタレートの重合性、熱安定性等が悪く、得られたフィルムは粗大突起が多く、透明性も悪いものであった。

\*

#### \*【0038】比較例2

平均粒径1.25 $\mu\text{m}$ 、初期のシラノール基数8.0個/ $\text{nm}^2$ 、シラノール基の封鎖率15%のシリカ粒子を用いるほかは実施例1と同様にして重縮合反応を行ったところ、5時間5分後、極限粘度0.650のポリエチレンテレフタレートを得た。また、実施例1と同様の方法でフィルムを得、その特性を評価した。ポリエチレンテレフタレートの重合性、熱安定性等が悪く、得られたフィルムは粗大突起が多く、透明性も悪いものであった。

#### 【0039】比較例3

平均粒径1.25 $\mu\text{m}$ 、初期のシラノール基数8.0個/ $\text{nm}^2$ 、シラノール基の封鎖率85%のシリカ粒子を用いるほかは実施例1と同様にして重縮合反応を行ったところ、4時間5分後、極限粘度0.665のポリエチレンテレフタレートを得た。

【0040】また、実施例1と同様の方法でフィルムを得、その特性を評価した。ポリエチレンテレフタレートの重合性、熱安定性等は良好であったが、粒子のエチレングリコールスラリー化が困難であり、スラリー中に粗大粒子が存在するため得られたフィルムは粗大突起が多く、また透明性も悪いものであった。以上、得られた結果をまとめて下記表1に示す。

#### 【0041】

【表1】

	シリカ粒子				ポリマー特性			フィルム特性			
	出発原料	添加粒子			重合時間	極限粘度	熱安定性(%)	走行性	耐摩耗性	粗大突起数	透明性
	シラノール基数 <sup>*1</sup>	シラノール基封鎖率(%)	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	添加量(%)							
実施例1	8.0	54.5	0.80	0.3	4時間10分	0.660	93	0.38	A	2	4.0
実施例2	8.0	57.0	1.25	0.3	4時間5分	0.662	92	0.32	A	5	6.7
実施例3	7.0	65.0	1.25	0.3	4時間2分	0.665	95	0.32	A	4	6.2
比較例1	8.0	0	0.8	0.3	5時間30分	0.651	78	0.48	C	39	12.1
比較例2	8.0	15.0	1.25	0.3	5時間5分	0.650	82	0.45	C	70	23.5
比較例3	8.0	85.0	0.25	0.3	4時間5分	0.665	95	0.41	B	68	20.4

\*1: 個/ $\text{nm}^2$

#### 【0042】

【発明の効果】本発明のフィルムは均一な表面を有し、

熱安定性、走行性および透明性に優れ、種々の用途に適用でき、その工業的価値は高い。